

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.07.03

REC'D 05 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 7月19日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-211065  
[ST. 10/C]: [JP2002-211065]

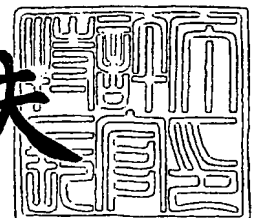
出 願 人  
Applicant(s): 株式会社 シグナスエンタープライズ  
伏見株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3068340

【書類名】 特許願

【整理番号】 M-14-005

【提出日】 平成14年 7月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 21/00

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県伊丹市池尻 1 丁目 1 9 6 番地 8 1 9 号

    【氏名】 村澤 貞夫

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県三田市志手原 1 2 9 5 番地の 5 8

    【氏名】 黒田 雅通

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県宝塚市伊予志 3 丁目 1 8 番 1 6 号

    【氏名】 黒田 章雄

【特許出願人】

    【識別番号】 599037001

    【氏名又は名称】 株式会社シグナスエンタープライズ

【特許出願人】

    【識別番号】 391013173

    【氏名又は名称】 伏見株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095832

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 050739

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書 1
【プルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光触媒含有基材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機質基材の表面に、シェラック樹脂を含有する樹脂バインダーで光触媒微粒子を付着せしめてなる光触媒含有基材。

【請求項 2】 光触媒が 250 nm 以下の一次粒子径を有する粒子である請求項 1 記載の光触媒含有基材。

【請求項 3】 光触媒が二酸化チタン、酸化亜鉛および二酸化チタンと酸化亜鉛との複合酸化物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物である請求項 1 または 2 記載の光触媒含有基材。

【請求項 4】 有機質基材が有機繊維質基材である請求項 1 ～ 3 いずれか記載の光触媒含有基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒含有基材に関する。さらに詳しくは、衣類、カーテンなどのインテリア用繊維製品、床マット、自動車内装材などに好適に使用しうる光触媒含有基材に関する。

【0002】

【従来の技術】

光触媒は、消臭性、抗菌性、防汚性などを有することから、近年、種々の分野で使用されている。光触媒を基材に付着させて使用する場合、光触媒は、そのままではなく、例えば、アルキルシランの加水分解によって得られた超微粒子シリカを結着剤として用い、これと光触媒とを混合することによって得られた混合物（特開平 7-171408 号公報）や、過酸化チタンを結着剤として用い、これと光触媒とを混合することによって得られた混合物（特許第 2875993 号明細書）などとして用いられている。

【0003】

しかしながら、これらの混合物に用いられている結着剤は、いずれも無機質の

結着剤であるため、有機質基材の表面に強固に接着させることができないという欠点がある。

#### 【0004】

そこで、かかる欠点を解消する手段として、その混合物を有機質基材に塗布する前に、あらかじめ基材に下塗りを行うことが考えられている。

#### 【0005】

しかし、このように下塗りを行った場合、必然的に下地剤が必要となるばかりでなく、そのための煩雑な処理作業を要することになる。

#### 【0006】

また、下塗りによって前記混合物と有機質基材との接着性を高めることができたとしても、その混合物には無機質の結着剤が含有されているため、有機質基材の表面上に形成された前記混合物の被膜の靱性が乏しい。したがって、可撓性を有する有機質基材に前記混合物を使用した場合には、有機質基材の撓みにより、前記被膜が有機基材から剥離が生じることがある。例えば、その混合物を布帛に付着させた場合、洗濯を行った際に、布帛から混合物が剥がれ落ちるため、所望の消臭性などの効果を持続させることができない。

#### 【0007】

そこで、従来の無機質の結着剤に代わるものとして、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂などの硬化性樹脂からなる結着剤（特許第3022192号明細書）や、アクリル樹脂エマルジョンからなる結着剤が提案されている。

#### 【0008】

しかしながら、かかる結着剤を可撓性を有する基材、例えば、布帛などに用いた場合には、基材表面に堅い被膜が形成されるため、その基材が有する風合いが損なわれ、その結果、得られる製品の価値が低下するという欠点がある。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、その有機質基材が有する風合いや可撓性を維持し、有機質基材と光触媒との接着性に優れ、光触媒による効果を長期間にわたって保持しうる光触媒含有基材を提供することを課題とす

る。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、有機質基材の表面に、シェラック樹脂を含有する樹脂バインダーで光触媒微粒子を付着せしめてなる光触媒含有基材に関する。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の光触媒含有基材においては、シェラック樹脂が樹脂バインダーとして用いられている点に、1つの大きな特徴がある。

#### 【0012】

このように、光触媒含有基材の樹脂バインダーとしてシェラック樹脂を用いた場合、驚くべきことに、有機質基材が有する風合いや可撓性がほとんど損なわれることがないのみならず、有機質基材と光触媒との接着性に優れ、しかも光触媒による消臭効果などの効果を長期間にわたって保持することができるという優れた効果が発現される。

#### 【0013】

さらに、従来の硬化性樹脂やアクリル樹脂などの結着剤を用いた場合には、その結着剤で形成された被膜の表面で光触媒による光触媒反応が進行し、結着剤自体が酸化分解されるため、いわゆるチョーキングという被膜の劣化が経時とともに発生することがある。ところが、本発明の光触媒含有基材には樹脂バインダーとしてシェラック樹脂が用いられているため、かかる被膜の劣化をも抑制することができるという優れた効果が発現される。

#### 【0014】

このように、本発明の光触媒含有基材は、従来技術が抱えている問題を悉く解消するものであるため、種々の用途に広範囲にわたって使用することが期待される。

#### 【0015】

本発明で用いられているシェラック樹脂は、ラックカイガラ虫が分泌した樹脂（スチックラック）を精製した天然樹脂である。シェラック樹脂は、アリユリチ

ン酸、ケロリン酸などを主成分とするオキシカルボン酸がラクトンと結合した天然縮合生成物と考えられているが、その組成は完全には解明されていない。

#### 【0016】

本発明で好適に使用しうるシェラック樹脂としては、例えば、JIS K 5909に規定されている精製セラックや、JIS K 5911に規定されている白ラックなどが挙げられる。

#### 【0017】

シェラック樹脂は、それ単独では固形であるので、例えば、エタノールなどの低級アルコールなどの有機溶媒に溶解させた溶液や、水性エマルジョンとして用いることができる。シェラック樹脂水性エマルジョンは、例えば、日本シェラック工業（株）製、商品名：SB-25などとして商業的に入手することができる。

#### 【0018】

光触媒の代表例としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化チタンと酸化亜鉛との複合酸化物などが挙げられ、これらの光触媒は、それぞれ単独でまたは2種以上を併用することができる。これらの光触媒の中では、二酸化チタンは、触媒活性が高いことから好適に使用しうるものである。

#### 【0019】

光触媒は、250 nm以下、好ましくは50 nm以下の一次粒子径を有する光触媒微粒子であることが、シェラック樹脂中に均一に分散させるとともに触媒活性を高める観点から望ましい。

#### 【0020】

光触媒は、粉体の状態で使用することができるほか、水性ゲルとして使用することもできる。二酸化チタン水性ゲルは、例えば、石原産業（株）製、商品名：STS-01などとして商業的に入手することができる。

#### 【0021】

光触媒の量は、有機質基材の種類やその用途などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、十分な触媒活性を発現させ、かつ有機質基材が有する可撓性や風合いを保持する観点から、シェラック樹脂100重量部あた

り、10～500重量部、好ましくは50～400重量部であることが望ましい。

#### 【0022】

有機質基材の表面に光触媒を付着させるにあたり、光触媒とシェラック樹脂とを混合する。この場合、有機質基材に光触媒及びシェラック樹脂を容易に付着させることができるようにするために、光触媒の水性ゾル及びシェラック樹脂エマルジョンを用い、両者を混合した混合溶液を用いることが好ましい。この混合溶液を調製した場合、有機質基材には、例えば、浸漬法、ロールコーター法、スプレー塗布法などの方法により、該混合溶液を有機質基材に付着させることができる。

#### 【0023】

有機質基材における光触媒の付着量は、有機質基材の種類や用途などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、十分な触媒活性を発現させるとともに、有機質基材が有する可撓性や風合いが損なわれないようにする観点から、 $1\sim 20\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $3\sim 15\text{ g/m}^2$ であることが望ましい。

#### 【0024】

有機質基材に前記混合溶液を付着させた後には、その有機質基材を乾燥させることにより、光触媒及びシェラック樹脂を該有機質基材に固定させることができる。

#### 【0025】

有機質基材としては、例えば、有機繊維質基材、樹脂板、樹脂シート、板状ゴムなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの中では、光触媒及びシェラック樹脂の付着性の観点から、有機繊維質基材が好ましい。

#### 【0026】

有機繊維質基材としては、有機繊維からなる布帛などの織布、不織布、フェルト、ニットなどが挙げられるが、本発明はかかる例示のみに限定されるものではない。有機繊維質基材を構成する繊維としては、例えば、綿、絹、麻、羊毛など



の天然繊維、レーヨンなどの再生繊維、アセテートなどの半合成繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、ナイロン、ポリプロピレン繊維などの合成繊維などが挙げられる。これらの繊維の中では、光触媒及びシェラック樹脂の付着性の観点から、綿、絹などの天然繊維、ポリエステル繊維、ナイロンなどが好ましい。

#### 【0027】

かくして得られる本発明の光触媒含有基材は、樹脂バインダーとしてシェラック樹脂が用いられていることにより、有機質基材が有する可撓性や風合いが損なわれることがなく、また光触媒が有機質基材に強固に付着されたものである。また、本発明の光触媒含有基材は、光照射を受けたときに光触媒が強力な酸化力を呈するが、かかる酸化力によってシェラック樹脂がほとんど変性しないので、長期間にわたって優れた触媒活性を維持するものである。

#### 【0028】

したがって、本発明の光触媒含有基材は、衣類、インテリア用繊維製品、煙草臭などが残留しやすい自動車内を脱臭させるための自動車用内装材などをはじめ、院内感染を低減させるための病院におけるベッド用シーツ、カーテン、間仕切り、枕カバー、パジャマや浴衣などの寝具、白衣、病室用床マットなどの幅広い分野で使用することが期待されるものである。

#### 【0029】

##### 【実施例】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0030】

##### 実施例 1

光触媒として、二酸化チタン水性ゾル〔石原産業（株）製、商品名：STS-01、二酸化チタンの一次粒子径：7 nm〕と、樹脂バインダーとして、シェラック樹脂水性エマルジョン〔日本シェラック工業（株）製、商品名：SB-25〕とを、二酸化チタン含量（固形分量）が2.0重量%、シェラック樹脂含量（樹脂固形分量）が0.5重量%となるように混合し、混合溶液を得た。

#### 【0031】

得られた混合溶液 500 mL をホモジナイザー〔IKA社製、商品名：ウルトラタックス T-25〕を用いて 11000 rpm で 10 分間混合した。

#### 【0032】

一方、ポリエステル繊維 100% からなる布帛（目付：650 g/m<sup>2</sup>）を 10 cm × 10 cm の大きさに裁断し、得られた基材を箱型電気乾燥機内で 100℃ で 1 時間乾燥させた後、その重量を測定した。その結果、基材の重量は、6.48 g であった。

#### 【0033】

次に、この基材を前記で得られた混合溶液中に浸漬し、5 分間静置した後、液中から取り出し、基材に含有されている混合溶液の重量と基材の重量とが等しくなるように強く絞り、光触媒含有基材を得た。その後、この光触媒含有基材を箱型電気乾燥機内で 100℃ で 1 時間乾燥させた後、その重量を測定した。その結果、光触媒含有基材の重量は、6.65 g であった。

#### 【0034】

得られた光触媒含有基材に付着している光触媒の量は 13.6 g/m<sup>2</sup>、シエラック樹脂の量は 3.4 g/m<sup>2</sup> であった。

#### 【0035】

次に、得られた光触媒含有基材の物性として、消臭性、洗濯堅牢性、風合いおよび基材との接着性を以下の方法に基づいて調べた。その結果を表 1 に示す。

#### 【0036】

〔消臭性〕

4.5 L 容の透明なアクリル樹脂製容器内に、光触媒含有基材を入れ、容器内をアンモニアガス 100 ppm を含有する空気ですべてに置換し、次いで容器の開口部に透明なアクリル樹脂製プレートを載置して容器内を密閉状態にした。

#### 【0037】

次に、容器内の光触媒含有基材に、紫外線強度 385 μW/cm<sup>2</sup> で紫外線が照射されるように、容器の上部から紫外線ランプ〔（株）東芝製、ケミカルランプ FL-10BL〕で紫外線を照射し、紫外線照射から 30 分間、1 時間及び 2 時間経過時における容器内のアンモニアガス濃度を検知管〔ガステック社製、N

o. 3 L a] で測定した。

#### 【0038】

##### 〔洗濯堅牢性〕

得られた光触媒含有基材を10Lの水を張った容器内に入れ、その中で手揉み洗いを1分間行った。その後、洗浄後の光触媒含有基材を箱型電気乾燥機内で100℃で1時間乾燥させた後、前記「消臭性」と同様にして、紫外線を照射し、紫外線照射から30分間、1時間及び2時間経過時における容器内のアンモニアガス濃度を検知管〔ガステック社製、No. 3 L a] で測定した。

#### 【0039】

##### 〔風合い〕

得られた光触媒含有基材と、その製造前の布帛との風合いの差異を手触りにより比較し、その差異が小さいと判断される場合には「合格」、そうでない場合には「不合格」と評価した。

#### 【0040】

##### 比較例1

光触媒として、二酸化チタン水性ゾル〔石原産業（株）製、商品名：STS-01、二酸化チタンの一次粒子径：7nm〕と、結着剤として、繊維加工用アクリル樹脂水性エマルジョン〔大日本インキ工業（株）製、商品名：ボンコートR-3310〕とを、二酸化チタン含量（固形分量）が2.0重量%、シェラック樹脂含量（樹脂固形分量）が0.5重量%となるように混合し、混合溶液を得た。

#### 【0041】

得られた混合溶液500mLをホモジナイザー〔IKA社製、商品名：ウルトラタックスT-25〕を用いて11000rpmで10分間混合した。

#### 【0042】

一方、ポリエステル繊維100%からなる布帛（目付：650g/m<sup>2</sup>）を10cm×10cmの大きさに裁断し、得られた基材を箱型電気乾燥機内で100℃で1時間乾燥させた後、その重量を測定した。その結果、基材の重量は、6.36gであった。

## 【0043】

次に、この基材を前記で得られた混合溶液中に浸漬し、5分間静置した後、液中から取り出し、基材に含有されている混合溶液の重量と基材の重量とが等しくなるように強く絞り、光触媒含有基材を得た。その後、この光触媒含有基材を箱型電気乾燥機内で100℃で1時間乾燥させた後、その重量を測定した。その結果、光触媒含有基材の重量は、6.49 gであった。

## 【0044】

得られた光触媒含有基材に付着している光触媒の量は10.4 g/m<sup>2</sup>、アクリル樹脂（樹脂固形分量）の量は2.6 g/m<sup>2</sup>であった。

## 【0045】

次に、得られた光触媒含有基材の物性として、消臭性、洗濯堅牢性、風合いおよび基材との接着性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

## 【0046】

【表1】

実施例	光 触 媒 含 有 基 材 の 物 性						
	消臭性(ppm)			洗濯堅牢性(ppm)			風合い
	30分後	1時間後	2時間後	30分後	1時間後	2時間後	
1	7	< 5	< 5	30	15	13	合格
比較例 1	10	< 5	< 5	80	60	50	不合格

## 【0047】

表1に示された結果から、実施例1で得られた光触媒含有基材は、風合いおよび消臭性に優れるとともに、洗濯を行った場合であっても、その消臭効果が保持されていることから、光触媒が強固に光触媒含有基材に付着していることがわかる。

## 【0048】

一方、比較例1は、従来の結着剤が用いられた例であるが、得られた光触媒含有基材は、初期における消臭性が良好であるものの、風合いに劣り、また、洗濯を行うことによって消臭性が著しく低下していることから、基材と光触媒との接

着強度にも劣るものであることがわかる。

#### 【0049】

##### 実施例 2

シェラック樹脂固形分濃度が3.5重量%のエタノール溶液と、二酸化チタン水性ゾル〔石原産業（株）製、商品名：STS-01、二酸化チタンの一次粒子径：7nm〕とを、二酸化チタン含量が2重量%、シェラック樹脂含量が0.5重量%となるように混合し、混合溶液を得た。

#### 【0050】

得られた混合溶液をポリエステル樹脂板上に、乾燥後の塗布量が $15\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、形成された被膜を十分に乾燥させた後、その被膜を $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の碁盤目が縦横10個それぞれずつ合計100個形成されるようにカッターナイフで切れ目を入れ、その被膜上にセロハン粘着テープ〔（株）ニチバン製、商品名：セロテープ（登録商標）〕を貼付し、JIS G 0202に準じて碁盤目試験を行った。その結果、樹脂板から剥離している碁盤目の数は0個であった。

#### 【0051】

このことから、得られた光触媒含有基材の有機質基材とその表面上に形成されている被膜との接着性が優れていることがわかる。

#### 【0052】

##### 【発明の効果】

本発明の光触媒含有基材は、その有機質基材に基づく適度な可撓性を有し、光触媒の接着性に優れ、しかも光触媒による消臭効果などの効果を長期間にわたって保持することができるという効果が奏される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

その有機質基材が有する風合いや可撓性を維持し、有機質基材と光触媒との接着性に優れ、光触媒による効果を長期間にわたって保持しうる光触媒含有基材を提供すること。

【解決手段】

有機質基材の表面に、シェラック樹脂を含有する樹脂バインダーで光触媒微粒子を付着せしめてなる光触媒含有基材。

【選択図】 なし

特願 2002-211065

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[599037001]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1999年 3月17日  
新規登録

住 所  
氏 名

大阪府大阪市中央区瓦町3丁目2番地16号  
株式会社 シグナスエンタープライズ

特願 2002-211065

出願人履歴情報

識別番号

[391013173]

1. 変更年月日

1991年 1月18日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県三田市溝口362

氏 名

伏見株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**